

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-155818  
(43)Date of publication of application : 03.06.2004

---

(51)Int.Cl. C08F 2/44  
C08F290/06  
C09B 67/02  
C09B 67/20  
C09B 67/46  
C09D 11/00

---



---

(21)Application number :	2002-320197	(71)Applicant :	mitsubishi chemicals corp
(22)Date of filing :	01.11.2002	(72)Inventor :	ISOJIMA TAKESHI SATO KOICHI UENO NOBUHIKO

---

(54) PIGMENT-CONTAINING RESIN FINE PARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND INK USING THE SAME FINE PARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a pigment-containing resin fine particle which is a particle prepared by encapsulating a pigment with a resin having an alkylene oxide chain and has excellent fretting resistance, and to provide a method for producing the fine particle and a recording liquid containing the fine particle.  
SOLUTION: The pigment-containing resin fine particle has <1  $\mu$ m average particle diameter and  $\geq$ 10% amount of the resin in the pigment-containing resin fine particle. The resin constituting the fine particle is a resin having the alkylene oxide chain as a side chain.

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-155818

(P2004-155818A)

(43) 公開日 平成16年6月3日 (2004. 6. 3)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F 1

テーマコード (参考)

C 08 F 2/44

C 08 F 2/44

Z

4 J 0 1 1

C 08 F 290/06

C 08 F 290/06

4 J 0 2 7

C 09 B 67/02

C 09 B 67/02

A

4 J 0 3 9

C 09 B 67/20

C 09 B 67/20

A

C 09 B 67/46

C 09 B 67/46

B

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-320197 (P2002-320197)

(22) 出願日 平成14年11月1日 (2002. 11. 1)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都港区芝五丁目3番8号

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

(72) 発明者 五十島 健史

神奈川県横浜市青葉区朝志田町1000番

地 三菱化学株式会社内

(72) 発明者 佐藤 耕一

神奈川県横浜市青葉区朝志田町1000番

地 三菱化学株式会社内

(72) 発明者 上野 信彦

神奈川県横浜市青葉区朝志田町1000番

地 三菱化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 顔料含有樹脂微粒子及びその製造方法、並びに該微粒子を用いたインク

## (57) 【要約】

【課題】 顔料をアルキレンオキサイド鎖を有する樹脂でカプセル化した粒子であり、耐擦過性に優れた顔料含有樹脂微粒子及びその製造方法、並びに該微粒子を含有する記録液を提供する。

【解決手段】 顔料含有樹脂微粒子であって、平均粒径が1  $\mu$ m未満であり、顔料含有樹脂微粒子中の樹脂量が10%以上であり、該微粒子を構成する樹脂が側鎖としてアルキレンオキサイド鎖を有する樹脂であることを特徴とする顔料含有樹脂微粒子。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

顔料含有樹脂微粒子であって、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 未満であり、顔料含有樹脂微粒子中の樹脂量が10重量%以上であり、該微粒子を構成する樹脂が側鎖としてアルキレンオキサイド鎖を有する樹脂であることを特徴とする顔料含有樹脂微粒子。

**【請求項 2】**

顔料、油溶性モノマー及び該油溶性モノマーと共重合しうる基を有するアルキレンオキサイド鎖含有化合物を、水に対する溶解度が $0.01\text{g/L}$ 以下の化合物および界面活性剤の存在下、水性媒体中において微分散させた後、該モノマーを重合させて得られる平均粒径が $1\mu\text{m}$ 未満の顔料含有樹脂微粒子。

10

**【請求項 3】**

アルキレンオキサイド鎖が $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ のアルキレンオキサイドユニットからなることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の顔料含有樹脂微粒子。

**【請求項 4】**

アルキレンオキサイド鎖含有化合物が界面活性能を有し、その使用量が総界面活性剤量の0.1重量%以上であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の顔料含有樹脂微粒子。

**【請求項 5】**

顔料、油溶性モノマー及び該油溶性モノマーと共重合しうる基を有するアルキレンオキサイド鎖含有化合物を、水に対する溶解度が $0.01\text{g/L}$ 以下の化合物および界面活性剤の存在下、水性媒体中において微分散させた後、該モノマーを重合させることを特徴とする顔料含有樹脂微粒子の製造方法。

20

**【請求項 6】**

請求項 1～4 のいずれかに記載の顔料含有樹脂微粒子を水性媒体に分散させた分散体。

**【請求項 7】**

請求項 6 に記載の分散体からなるインク。

**【請求項 8】**

請求項 7 に記載のインクを用いたインクジェット式記録方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

30

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、顔料を樹脂で被覆した顔料含有樹脂微粒子に関するものであり、該樹脂微粒子を水性媒体に分散させた分散体は、各種印刷用インク、塗料、特にインクジェットプリンター用記録液に有効なものである。

**【0002】****【従来技術】**

従来、インクジェット用記録液としては、高精細度を要求されるため、染料が用いられてきた。染料は色数が豊富で色調の鮮明性が優れている一方、耐光性及び耐水性の面で問題を有する。一方で、耐光性及び耐水性の問題を解決するために、カーボンブラックや各種有機顔料を用いた記録液の研究も各種なされているが、この場合、顔料分散体の保存安定性の問題や顔料粒子が紙の繊維に吸着しにくく、特に平滑性の高い写真用専用光沢紙では耐擦過性に劣るという問題がある。

40

**【0003】**

これらの問題を解決するために、近年、顔料を樹脂で被覆した着色材の開発についての検討もなされ始めている。

樹脂で被覆された顔料の製造方法のうち、最も一般的な方法としては顔料を分散した樹脂溶液を転相乳化させる方法が採られている（特許文献1参照）。

この方法は、被覆させる樹脂の親水性と疎水性のバランスが限定されることから、樹脂に付与する機能性基の量や種類が限られ、例えば、エチレンオキサイド鎖などのノニオン性基が入った樹脂などは使用しにくいということ、また、樹脂同士の立体障害により粒子表

50

面に吸着できる樹脂量が制限されること等の問題が挙げられる。一般に粒子に単層吸着できる高分子の量はせいぜい  $0.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  以下とされている。この場合、部分的に顔料表面がむき出しとなり、粒子分散液の分散安定性や耐擦過性等に悪影響を与える可能性や塗布・溶媒乾燥時における最終的な粒子径が大きくなりすぎるといった問題点がある。特に近年高解像度を必要とする、インクジェットプリンターでは、ノズル径が小さくなり、顔料分散体の凝集による吐出性悪化の問題がある。

#### 【0004】

これに対して、In-situ重合法のように顔料含有モノマーをそのまま重合させる方法であれば、上記問題は解決されるものと考えられるが、従来のIn-situ重合法で得られる粒子は粒径が  $1 \mu\text{m}$  以上と大きく、使用できる用途は限定されてくる。

10

一方、カーボンブラックや  $\text{TiO}_2$  を含有する樹脂微粒子をいわゆるミニエマルジョン重合といわれる重合法を応用し作成することも近年検討がなされているが（非特許文献1及び2参照）、前述報告事例を踏襲したカプセル化顔料をインクジェット用色材として用いた場合、吐出性および耐擦過性の点で未だ性能が不十分であった。

#### 【0005】

【特許文献1】特開平9-151342号公報

【非特許文献1】Macromolecule Chemical Physics 第202巻、51-60頁（

【非特許文献2】Macromolecule Symposium 第155巻、181-198頁（2000）

20

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上記のように従来の顔料を色材として使用したインクジェット用インクは、耐擦過性、保存安定性、定着速度、耐水性等の性能において未だ不十分であったため、保存安定性が良好で、インクジェットプリンターによって安定に吐出でき、さらにその印字物の耐擦過性や耐水性が優れたインクジェットプリンター用インク組成物が望まれていた。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の製造方法で製造した顔料含有樹脂微粒子であって、該微粒子を構成する樹脂が側鎖としてアルキレンオキサイド鎖を有するものである場合に、その平均粒径がサブ  $\mu\text{m}$  オーダー以下であり、且つ、顔料の周囲に形成される樹脂層が粒子全体に占める割合が高く水に対する優れた分散特性を有するものである上に、印字物の耐擦過性・印字物の定着速度・耐水性といった性能が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

30

#### 【0008】

すなわち本発明の要旨は、顔料含有樹脂微粒子であって、平均粒径が  $1 \mu\text{m}$  未満であり、顔料含有樹脂微粒子中の樹脂量が10重量%以上であり、該微粒子を構成する樹脂が側鎖としてアルキレンオキサイド鎖を有する樹脂であることを特徴とする顔料含有樹脂微粒子；顔料、油性モノマー及び該油性モノマーと共重合しうる基を有するアルキレンオキサイド鎖含有化合物を、水に対する溶解度が  $0.01 \text{g/L}$  以下の化合物および界面活性剤の存在下、水性媒体中において微分散させた後、該モノマーを重合させて得られる平均粒径が  $1 \mu\text{m}$  未満の顔料含有樹脂微粒子及び該微粒子の製造方法；並びに、該微粒子を含有する分散体、インク及びインクジェット式記録方法に存する。

40

以下、本発明を詳細に説明する。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】

1、本発明の樹脂微粒子

本発明の顔料含有樹脂微粒子は、平均粒径が  $1 \mu\text{m}$  未満であり、顔料含有樹脂微粒子中の樹脂量が10重量%以上であり、該微粒子を構成する樹脂が側鎖としてアルキレンオキサイド鎖を有する樹脂であることを特徴とする顔料含有樹脂微粒子である。

50

## 【0010】

上記顔料含有樹脂微粒子は、好ましくは平均粒径が300nm以下、より好ましくは250nm以下、更に好ましくは200nm以下、特に好ましくは150nm以下、最も好ましくは100nm以下のものである。一方で、上記顔料含有樹脂微粒子は、内包される顔料の粒子径にもよるが、通常、平均粒径が12nm以上、好ましくは20nm以上、より好ましくは25nm以上のものである。また、5μm以上、好ましくは1μm以上の粒子が存在しないといったものである。

## 【0011】

上記顔料含有樹脂微粒子の平均粒径は、例えば、マイクロトラック社製「Microtrack UPA」等の動的光散乱装置を用いて測定することができる。

10

また、顔料含有樹脂微粒子中の樹脂量は10重量%以上、好ましくは15重量%以上、より好ましくは20重量%以上である。一方で、あまり樹脂量が多すぎると、顔料含有樹脂微粒子自体の彩度が劣る可能性があるので、通常、95重量%以下、好ましくは80重量%以下、より好ましくは70重量%以下である。

そして、本発明の顔料含有樹脂微粒子は、顔料、油溶性モノマー及び該油溶性モノマーと共重合しうる基を有するアルキレンオキシド鎖含有化合物を、水に対する溶解度が0.01g/L以下の化合物および界面活性剤の存在下、水性媒体中において微分散させた後、該モノマーを重合させて得られるものである。

## 【0012】

## 2. 本発明の樹脂微粒子の製造方法

20

## (顔料)

本発明に用いられる顔料としては、各用途において一般的なものを適宜選択すればよく、特に限定されないが、代表的なものを例示すると、炭酸カルシウム、カオリンクレイ、タルク、ベントナイト、マイカなどを代表とする体質顔料；酸化チタン、酸化亜鉛、ゲーサイト、マグネタイト、酸化クロムなどを代表とする金属酸化物系顔料；チタンイエロー、チタンバフ、アンチモンイエロー、バナジウムスズイエロー、コバルトグリーン、コバルトクロムグリーン、マンガングリーン、コバルトブルー、セルリアンブルー、マンガンブルー、タングステンブルー、エジプトブルー、コバルトブラックなどを代表とする複合酸化物系顔料；リトボン、カドミウムレッドイエロー、カドミウムレッドなどを代表とする硫化物系顔料；ミネラルバイオレット、コバルトバイオレット、リン酸コバルトリチウム、リン酸コバルトナトリウム、リン酸コバルトカリウム、リン酸コバルトアンモニウム、リン酸ニッケル、リン酸銅を代表とするリン酸塩系顔料；黄鉛、モリブデートオレンジを代表とするクロム酸塩系顔料；群青、プルシアンブルーを代表とする金属錯塩系顔料；アルミニウムペースト、ブロンズ粉、亜鉛末、ステンレスフレーク、ニッケルフレークを代表とする金属粉系顔料；カーボンブラック、オキシ塩化ビスマス、塩基性炭酸塩、二酸化チタン、被覆雲母、ITO、ATOを代表とする真珠光沢顔料・真珠顔導電性顔料等の無機顔料；及びキナクリドン系顔料、キナクリドンキノ系顔料、ジオキサジン系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラピリミジン系顔料、アンサンスロン系顔料、インダンスロン系顔料、フラバンスロン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ペリノン系顔料、キノフタロン系顔料、アントラキノ系顔料、チオインジゴ系顔料、金属錯体系顔料、アゾメチン系顔料またはアゾ系顔料などの有機顔料が挙げられる。

30

40

## 【0013】

上記顔料の具体例としては下記に示すピグメントナンバーの顔料を挙げることができる。なお、以下に挙げる「C. I. ピグメントレッド2」等の用語は、カラーインデックス(C. I.)を意味する。

赤色色剤：C. I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、12、14、15、16、17、21、22、23、31、32、37、38、41、47、48、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1、49:2、50:1、52:1、52:2、53、53:1、53:2、53:3、57、57:1、57:2、58:4、60、63、63:1、63:2、64、64:1、68、69、81、81: 50

1、81：2、81：3、81：4、83、88、90：1、101、101：1、104、108、108：1、109、112、113、114、122、123、144、146、147、149、151、166、168、169、170、172、173、174、175、176、177、178、179、181、184、185、187、188、190、193、194、200、202、206、207、208、209、210、214、216、220、221、224、230、231、232、233、235、236、237、238、239、242、243、245、247、249、250、251、253、254、255、256、257、258、259、260、262、263、264、265、266、267、268、269、270、271、272、273、274、275、276

10

青色色剤：C. I. ピグメントブルー1、1：2、9、14、15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6、16、17、19、25、27、28、29、33、35、36、56、56：1、60、61、61：1、62、63、66、67、68、71、72、73、74、75、76、78、79

緑色色剤：C. I. ピグメントグリーン1、2、4、7、8、10、13、14、15、17、18、19、26、36、45、48、50、51、54、55

黄色色剤：C. I. ピグメントイエロー1、1：1、2、3、4、5、6、9、10、12、13、14、16、17、24、31、32、34、35、35：1、36、36：1、37、37：1、40、41、42、43、48、53、55、61、62、62：1、63、65、73、74、75、81、83、87、93、94、95、97、100、101、104、105、108、109、110、111、116、119、120、126、127、127：1、128、129、133、134、136、138、139、142、147、148、150、151、153、154、155、157、158、159、160、161、162、163、164、165、166、167、168、169、170、172、173、174、175、176、180、181、182、183、184、185、188、189、190、191、191：1、192、193、194、195、196、197、198、199、200、202、203、204、205、206、207、208

20

オレンジ色剤：C. I. ピグメントオレンジ1、2、5、13、16、17、19、20、21、22、23、24、34、36、38、39、43、46、48、49、61、62、64、65、67、68、69、70、71、72、73、74、75、77、78、79

30

バイオレット色剤：C. I. ピグメントバイオレット1、1：1、2、2：2、3、3：1、3：3、5、5：1、14、15、16、19、23、25、27、29、31、32、37、39、42、44、47、49、50

ブラウン色剤：C. I. ピグメントブラウン1、6、11、22、23、24、25、27、29、30、31、33、34、35、37、39、40、41、42、43、44、45

黒色色剤：C. I. ピグメントブラック1、31、32。

40

#### 【0014】

これら顔料1次粒子の大きさは、目的に応じて任意に設定すればよいが、通常、10～800 nmであり、好ましくは10～500 nmである。本顔料の粒子の大きさが最終的な微粒子の粒径に影響を与えるため、特にインクジェット用インクに用いる粒子の場合には、300 nm未満のものが好ましい。

上記平均粒子径の測定方法としては、SEMやTEM等の電子顕微鏡を用いて測定することができる。

#### 【0015】

また、上記顔料は、予め、下記に示すような処理を行うことにより顔料の凝集体を微分散化しておくのが好ましい。

該処理方法としては、分散剤及び／又は分散助剤の存在下、水又は有機溶媒といった液体

50

媒体中で、ビーズミル、ロールミル、サンドミル、ペイントシェーカー、超音波分散機、マイクロ流動化装置（Microfluidizer：登録商標）等の分散機を用いて、顔料を微分散化させる。

【0016】

顔料を微分散化させるに当たっては、その微分散効率を上げるために、上記処理の前にニーダー処理やソルトミリングを行うことも可能である。

上記有機溶媒としては、顔料を溶解することなく、分散させることができれば特に限定されないが、例えば、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテル系溶媒；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル等のエステル系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶媒；テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒等が挙げられ、これらの溶媒は、単独使用の他、混合系として用いることもできる。

【0017】

上記分散剤及び分散助剤としては、上記有機顔料を分散させる能力を有する物であれば特に限定されないが、例えば、通常の顔料分散に用いられるようなものから任意に用いることができる。

上記処理により得られる顔料は、液体媒体の使用量に応じ、固形状又は液体媒体に顔料が分散された分散液状のいずれかの形態となるが、分散液状としたものの方が好ましい。

【0018】

（油溶性モノマー）

本発明の顔料含有樹脂微粒子に用いられる油溶性モノマーとしては、重合可能なモノマーであれば制限なく使用することが出来る。ラジカル重合において用いられるモノマーの具体例としては、スチレン、クロルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン等の重合性不飽和芳香族類；（メタ）アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などの重合性不飽和カルボン酸類；スチレンスルホン酸ソーダ等の重合性不飽和スルホン酸もしくはその塩；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸-n-ブチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸グリシジル、エチレングリコール-ジ（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸トリプロモフェニル等の重合性カルボン酸エステル類；酢酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、モノクロロ酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類；（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクロレイン、（メタ）アクリルアミド、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、ブタジエン、イソプレン、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルカプロラクタム、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等の不飽和カルボン酸アミド類、重合性不飽和ニトリル類、ハロゲン化ビニル類、共役ジエン類；ポリスチレン、ポリエチレングリコール、ポリメチルメタクリレートなどの高分子量セグメントに、ビニル基、メタクリロイル基、ジヒドロキシシル基などの重合可能な官能基を持つマクロモノマー類などが挙げられる。

【0019】

また、本発明で用いられるモノマーは付加重合で用いられるようなモノマーも使用できる。重付加に用いられるモノマーの具体例としては、ジフェニルメタンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、テトラメチルキシレンジイソシアナート、キシレンジイソシアナート、ジシクロヘキサレンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナートのような脂肪族又は芳香族イソシアナート類、ケテン類、エポキシ基含有化合物類、ビニル基含有化合物類が挙げられ、また、上記化合物群と反応させるモノマーとしては、活性化水素を有する官能基、具体例としては水酸基又はアミノ基を有する化合物が挙げられ、具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロー

ルプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、メチレングリコシド、しょ糖、ビス（ヒドロキシエチル）ベンゼンのようなポリオール類；エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N，N'－ジイソプロピルメチレンジアミン、N，N'－ジ－s e c－ブチル－p－フェニレンジアミン、1，3，5－トリアミノベンゼンのようなポリアミン類；オキシム類などが挙げられる。

#### 【0020】

上記モノマーは、単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いても良い。

また、上記モノマーの他、架橋剤となりうる多官能性化合物を共存させても良い。

該多官能性化合物としては、例えば、N－メチロールアクリルアミド、N－エタノールアクリルアミド、N－プロパノールアクリルアミド、N－メチロールマレイミド、N－エチ  
10  
ロールマレイミド、N－メチロールマレインアミド酸、N－メチロールマレインアミド酸  
エステル、ビニル芳香族酸のN－アルキロールアミド（例えばN－メチロール－p－ビ  
ニルベンズアミド等）、N－（イソブトキシメチル）アクリルアミド等が挙げられる。さら  
に、上述のモノマーのうち、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルシクロヘ  
キサン、1，3－ジプロペニルベンゼン、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、  
ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリ  
レート、ブチレングリコール、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ペンタ  
エリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等の多官能性モノマー類は、架橋剤としても  
使用することが出来る。

#### 【0021】

上記油性モノマーのうち、用いる顔料に対する濡れ性が高いモノマーを選択するのが好ましい。

また、上記油性モノマーの中でも、操作等の簡便性から、ラジカル重合型のモノマー、より好ましくは重合性不飽和芳香族類、重合性不飽和カルボン酸類及びそれらのエステル類が好ましい。

#### 【0022】

また、上記モノマーのうち、その重合体のガラス転移温度（ $T_g$ ）が100℃以下となるようにモノマー種を選択するのが好ましく、より好ましくは70℃以下、さらに好ましくは50℃以下となるように選択する。

また、上記モノマーの重合体の $T_g$ は、「水性コーティングの最新技術と市場（株式会社  
30  
シーエムシー発行）」の17頁に記載されているような下記の計算式から計算することが可能である。

#### 【0023】

##### 【数1】

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} + \frac{W_3}{T_{g3}} + \dots + \frac{W_n}{T_{gn}}$$

◆ $T_g$  : 共重合体の $T_g$ （°K）

◆ $T_{g1}, T_{g2}, T_{g3} \dots T_{gn}$  : 各ホモポリマーの $T_g$ （°K）

◆ $W_1, W_2, W_3 \dots W_n$  : 各成分の重量分率

$$(W_1 + W_2 + W_3 + \dots + W_n = 1)$$

上述のようなモノマーの組み合わせの具体例としては、スチレンのような重合性不飽和芳香族類とアクリル酸又はそのエステル類といったような重合性不飽和カルボン酸類またはそのエステル類との組み合わせが挙げられ、これらの使用量比は上述の式に基づき決定される。

#### 【0024】

但し、重合体の $T_g$ が上述の温度以上の場合であっても、2，2，4－トリメチル－1，  
50

3-ペンタンジオールモノイソブチレート、フタル酸ジブチル及びジエチレングリコールモノブチルアセテートのようなエステル類に代表されるような一般的な造膜助剤を添加することにより、最低造膜温度を下げ、上記と同様の効果を得ることができる可能性がある。

#### 【0025】

(モノマーと共重合しうる基を有するアルキレンオキサイド鎖含有化合物)

モノマーと共重合しうる基を有するアルキレンオキサイド鎖含有化合物としては、化合物中にメチレンオキサイドユニット、エチレンオキサイドユニット、プロピレンオキサイドユニット、テトラメチレンオキサイドユニット、エチルエチレンオキサイドユニット、ヘキサメチレンオキサイドユニット等のアルキレンオキサイドユニットを有し、且つ、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリロイル基等のエチレン性不飽和基；水酸基；及び、アミノ基等の上記モノマーとの共重合可能な基を有する化合物であれば特に限定されないが、アルキレンオキサイドユニットとして好ましくは $C_2 \sim C_4$ のアルキレンオキサイドユニットであり、より好ましくは $C_2 \sim C_3$ のアルキレンオキサイドユニットであり、該ユニットを好ましくは2以上、より好ましくは5以上、更に好ましくは10以上有するものである。但し、アルキレンオキサイド鎖が長すぎると油性モノマーとの共重合がしづらくなるため、通常、ユニット数は50以下、好ましくは40以下、更に好ましくは30以下である。

#### 【0026】

特に油性モノマーがラジカル重合可能なビニル系化合物である場合、反応基を持つアルキレンオキサイド鎖含有化合物として、ブレンマーPME-1000（日本油脂株式会社製）及びライトエステル（共栄社化学株式会社製）といった市販のアルキレンオキサイド鎖含有マクロマーや市販のアルキレンオキサイド鎖を持つ反応性界面活性剤を使用することもできる。上記反応性界面活性剤としては、第一工業製薬より「アクアロンRNシリーズ、アクアロンHSシリーズ、アクアロンKHシリーズ」、旭電化工業社より「アデカリアソープNEシリーズ、アデカリアソープSEシリーズ」、日本乳化剤より「Antox-MS-60」、日本油脂社より「ブレンマーPE-90、ブレンマーPE-200、ブレンマーPE-350」等の商品名でそれぞれ市販されているものが挙げられる。

#### 【0027】

上記アルキレンオキサイド鎖含有化合物は油性モノマー100重量部に対して、0.1重量部以上、好ましくは0.5重量部以上、より好ましくは1重量部以上の割合で使用でき、また、その上限としては、コスト、性能等とのバランスから通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下、より好ましくは10重量部以下である。

#### 【0028】

(水に対する溶解度が $0.01 \text{ g/L}$ 以下の化合物)

本発明の顔料含有樹脂微粒子の製造においては、油性モノマーの他に、水に対する溶解度が $0.01 \text{ g/L}$ 以下の化合物を界面活性剤と共に反応系中に存在させておくことで、顔料含有モノマー分散体を小粒径のまま安定に保持させることができ、そのままモノマーを重合させることにより、目的とする顔料含有樹脂微粒子を得ることができる。

#### 【0029】

上記水に対する溶解度が $0.01 \text{ g/L}$ 以下の化合物は、水難溶性であり、油性モノマーに可溶であれば特に限定されないが、好ましい具体例としては(a)ヘキサデカン、スクアラン、シクロオクタン等の $C_6 \sim C_{30}$ の直鎖、分岐鎖、環状アルカン類、(b)ステアリルメタクリレート、ドデシルメタクリレート等の $C_6 \sim C_{30}$ アルキルアクリレート、(c)セチルアルコール等の $C_6 \sim C_{30}$ アルキルアルコール、(d)ドデシルメルカプタン等の $C_6 \sim C_{30}$ アルキルチオール、(e)ポリウレタン、ポリエステル、ポリスチレン等のポリマー類(f)その他、長鎖脂肪族又は芳香族カルボン酸類、長鎖脂肪族又は芳香族カルボン酸エステル類、長鎖脂肪族又は芳香族アミン類、ケトン類が挙げられる。このうち好ましくは、アルカン類である。

#### 【0030】

10

20

30

40

50

さらに、上記水に対する溶解度が0.01 g/L以下の化合物として、染料も該化合物として使用でき、この場合、本願樹脂微粒子の色目調整もできることとなる。

上記染料としては、モノマーに溶解し得る限りその種類は特に制限されず、油溶性染料、直接染料、酸性染料、塩基性染料、アゾイック染料、反応染料などの中から、使用するモノマーの種類に応じて適宜選択される。本発明においては、特に水よりモノマーに溶解し易い油溶性染料が好ましく、その具体例としては、ソルベントブルー、ソルベントレッド、ソルベントオレンジ、ソルベントグリーン等が挙げられる。また、筆記記録液に通常使用されている染料、例えば、クマリン系、ペリレン系、ジシアノビニル系、アゾ系（例えば、ピリドンアゾ系、ジスアゾ系、トリスアゾ系、ベンゼンアゾ系、ヘテロ環アゾ系など）、キノフタロン系、アミノピラゾール系、メチン系、ジシアノイミダゾール系、インドアニリン系、フタロシアン系も好適に使用し得る。これらの中では、アゾ系、フタロシアン系、アントラキノン系が好ましい。これらの染料は、2種以上を混合して使用してもよいし、顔料と同色又は親和性のある構造を有する染料を用いるのがより好ましい。

#### 【0031】

（界面活性剤）

本発明で使用する界面活性剤としては、従来の顔料分散やラテックス重合に使用できるのであれば特に制限されない。例えば、アニオン系界面活性剤としては、ドデシルベンゼンスルホネート、デシルベンゼンスルホネート、ウンデシルベンゼンスルホネート、トリデシルベンゼンスルホネート、ノニルベンゼンスルホネート並びにこれらのナトリウム、カリウム、アンモニウム塩などやラウリル（アリルベンゼン）スルホン酸塩、ラウリルスチレンスルホン酸塩、ステアリル（アリルベンゼン）スルホン酸塩、ステアリルスチレンスルホン酸塩等のアルキルベンゼンスルホン酸塩類、およびそれらのポリエチレンオキサイド付加物類、ラウリルアリルスルホ琥珀酸エステル、ラウリルビニルスルホ琥珀酸エステル、ステアリルアリルスルホ琥珀酸エステル、ステアリルビニルスルホ琥珀酸エステル等のアルキルスルホ琥珀酸エステル類、及びそれらのポリエチレンオキサイド付加物類、（メタ）アクリル酸ラウリルスルホン酸塩、オレイルスルホン酸塩等のアルキルまたはアルケニルスルホン酸塩類、（メタ）アクリル酸ステアリル硫酸塩、オレイル硫酸塩等のアルキル又はアルケニル硫酸塩類、及びそれらのポリエチレンオキサイド付加物類などの反応性界面活性剤と呼ばれるようなものが挙げられる。

#### 【0032】

カチオン系界面活性剤としては、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、塩化ヘキサデシルピリジニウム、塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムなどやラウリルトリアリルアンモニウムクロライド、ステアリルトリアリルアンモニウムクロライド、ジステアリルジアリルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩類等の反応性界面活性剤と呼ばれるようなものが挙げられる。

#### 【0033】

また、ノニオン系界面活性剤としては、ポリビニルアルコールの他、例えば、ユニオンカーバイド社製の「Triton」（X-100、X-114、X-305、N-101）、アイ・シー・アイ社製の「Tween」（20、40、60、80、85）、アイ・シー・アイ社製の「Brij」（35、58、76、98）、シェル社製の「Nonidet」（P-40）、ローヌ・プーラン社製の「Igepal」（CO530、CO630、CO720、CO730）等の各種市販品やポリエチレングリコールオクチル（アリルフェニル）エーテル、ポリエチレングリコールノニル（アリルフェニル）エーテル、ポリエチレングリコールオレイルフェニルエーテル等のポリエチレングリコールアルキル又はアルケニルフェニルエーテル類、モノステアリル酸モノアリルグリセリル、ジステアリン酸モノアリルグリセリル等のグリセリン脂肪酸エステル類、及びそれらのポリエチレンオキサイド付加物類、モノステアリン酸モノアリルソルビタン、トリステアリン酸モノアリルソルビタン等のソルビタン脂肪酸エステル類、及びそれらのポリエチレンオキサイド付加物類、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のポリエチレンオキサイドエステル類等の

反応性界面活性剤と呼ばれるようなものが挙げられる。

【0034】

これらのうち好ましくはアニオン系又はノニオン系の界面活性剤である。また、反応性界面活性剤を用いると該界面活性剤がモノマー重合時に重合鎖中に取り込まれるため、反応中及び反応後の液中における界面活性剤の遊離を防ぐという意味で好ましい。

尚、これらの反応性界面活性剤は、前記アニオン性界面活性剤としては、例えば、第一工業製薬社より「アクアロン HS-10」、日本乳化剤社より「Antox-MS-60」、「RA-1000シリーズ」、「Antox-MS-2N」、旭電化工業社より「アデカリアソープ SE-10N」、花王社より「テラムル S-180A」、三洋化成工業社より「エレミノール JS-2」等の商品名で、また、前記カチオン性界面活性剤としては、例えば、日本乳化剤社より「RF-751」等の商品名で、又、前記ノニオン性界面活性剤としては、例えば、旭電化工業社より「アデカリアソープ NE-10」、日本油脂社より「ブレンマー PE-200」、「ブレンマー PE-350」、「ブレンマー PE-400」等の商品名で、それぞれ市販されている。

【0035】

上記界面活性剤は、単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いても良い。

ここでアルキレンオキサイド鎖を含有する反応性界面活性剤は、界面活性剤とアルキレンオキサイド鎖含有化合物とをかねることができ好ましいが、この場合アルキレンオキサイド鎖を含有する反応性界面活性剤の他に他の界面活性剤を混合して用いる方が好ましく、その使用量としては、総界面活性剤量に対して0.1wt%以上、好ましくは0.5wt%以上、さらに好ましくは1.0wt%以上である。

【0036】

(反応様式)

本発明の顔料含有樹脂微粒子は、上記顔料、油溶性モノマー及び該油溶性モノマーと共重合しうる基を有するアルキレンオキサイド鎖含有化合物を、水に対する溶解度が0.01g/L以下の化合物および界面活性剤の存在下、好ましくは臨界ミセル濃度以上の界面活性剤を用いて、高圧又は超高压ホモジナイザーや超音波分散機等の剪断混合装置を用いて水性媒体中に微分散、顔料含有モノマーエマルジョンとする。

【0037】

ここで界面活性剤が臨界ミセル濃度以上添加されているか否かは、通常、対象となる液の表面張力を測定することにより決定することができる。

具体的には、界面活性剤水溶液に対し、界面活性剤の濃度増加に対する表面張力の低下を測定し、その表面張力が定常状態に入った点(変曲点)の濃度が臨界ミセル濃度となる。測定対象となる顔料、モノマー、水に対する溶解度が0.01g/L以下の化合物及び界面活性剤を含有する反応液の表面張力が、上記臨界ミセル濃度での表面張力より低い場合に界面活性剤が臨界ミセル濃度以上添加されていることとなる。

【0038】

上記表面張力の測定法としては、ウィルヘルミー法等の一般的な方法が用いられる。

上記反応液中の顔料、モノマー及び水に対する溶解度が0.01g/L以下の化合物の濃度は、反応液中の顔料及びモノマーが微分散されるような量であれば特に限定されず、それぞれ用いられる化合物により、その最適値が異なるが、通常、顔料の濃度としては45%(W/V)以下、好ましくは0.5~20%(W/V)であり、モノマー濃度としては、45%(W/V)以下、水に対する溶解度が0.01g/L以下の化合物の濃度は、10%(W/V)以下である。

【0039】

顔料含有モノマーエマルジョンの作成方法としては、特に限定されないが、例えば、上述の前処理により得られる顔料又は顔料分散体と予めモノマーを界面活性剤等の分散体により水性媒体中に分散させておいた物を混合する方法、上述の前処理により得られる顔料分散体にモノマー又はモノマー溶液を混合する方法等が挙げられる。

【0040】

このとき、0.01 g/L以下の化合物及び界面活性剤は、それぞれの態様に応じて、不足分を添加し、最終的にピストンホモジナイザー、マイクロ流動化装置 (Microfluidizer:登録商標)、超音波分散機等の高圧又は超高压ホモジナイザーや超音波分散機等の剪断混合装置を用いて、水性媒体中に分散させ、顔料含有モノマーエマルジョンをとす。

#### 【0041】

引き続き、上記で得られる顔料含有モノマーエマルジョン中のモノマーを、ラジカル系重合開始剤又はレドックス系重合開始剤等の重合開始剤を用い、これらの分解温度以上、通常30～95℃、好ましくは50～95℃となるよう加熱して重合させる。このときの重合時間としては、通常5～6時間以内である。

ラジカル系重合開始剤の例としては、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルペンタンニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ヒドロクロリド等のアゾ(アゾビスニトリル)タイプの開始剤、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロペルオキシド、過酸化水素、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過硫酸塩(例えば過硫酸アンモニウム)、過酸エステル(例えばt-ブチルペルオクテート、 $\alpha$ -クミルペルオキシピバレート及びt-ブチルペルオクテート)等の過氧化物タイプの開始剤が挙げられる。

#### 【0042】

レドックス系開始剤としては、例えば、アスコルビン酸/硫酸鉄(II)/ペルオキシ二硫酸ナトリウム、第三ブチルヒドロペルオキシド/二亜硫酸ナトリウム、第三ブチルヒドロペルオキシド/Naヒドロキシメタンスルフィン酸が挙げられる。なお、個々の成分、例えば還元成分は、混合物、例えばヒドロキシメタンスルフィン酸のナトリウム塩と二亜硫酸ナトリウムとの混合物であってもよい。

#### 【0043】

重合開始剤の使用量は、モノマーに対し、通常0.1～30重量%の範囲から選択され、これらの重合開始剤は顔料含有モノマーエマルジョン作成時に添加しておいても良いし、顔料含有モノマーエマルジョン作成後に添加しても良い。

重合反応終了後、この分散体中の有機溶媒および未反応モノマーは、必要に応じて、除去してもよい。

#### 【0044】

本発明の方法では、得られる顔料含有樹脂微粒子中に、場合によっては、極わずかな粗大粒子が生成することがあるので、目的に応じて、遠心分離やろ過等の分離手法によりそれらを取り除いても良い。

また、この分散体の水分を乾燥により除去し、特定の溶媒中にこの顔料含有樹脂微粒子を分散するか、または溶媒置換によって、目的の溶媒中に分散させることもできる。

#### 【0045】

また、本発明の顔料含有樹脂微粒子を製造するに当たっては、色剤の耐光性向上のために通常用いられるような酸化防止剤や紫外線吸収剤などを反応液中に添加してから、重合を行っても良い。

さらに、重合後得られる顔料含有樹脂微粒子に、必要に応じ、シード重合などの方法によりさらに表面層を形成させたようなコアシェル化などの複合化処理やポリエチレングリコールの様な官能性基を含有する化合物を付加させるといった表面処理を行うことも出来る。

#### 【0046】

3、本発明のインク組成物及びインクジェット記録方法

さらに、本願の顔料含有樹脂微粒子は、特に水に対しての分散安定性に優れたものである

。本発明の顔料含有樹脂微粒子含有液体媒体は、インクジェットプリンター用、カラーレジスト用或いは各種印刷用のインクとして用いることができる。上記インクとして用いるに当たっては、それぞれの用途における液組成に応じて、添加物等を使用すればよい。

#### 【0047】

また、液体媒体が水の場合には、上記製造方法により得られる本願微粒子の水分散体から粒子を単離することなく用いることもできる。

特にインクジェット用インクとして用いる場合のインクの調製方法としては、上記の如く調整された顔料含有樹脂微粒子、界面活性剤及び水性媒体からなる分散液をそのまま、もしくは、水で希釈した上で、水溶性有機溶剤、その他の添加剤を混合することにより製造できる。インクの混合は、これに限定されるものではないが、マグネティックスターラーや、通常の羽翼を備えた攪拌機による攪拌の他、高速の分散機、超音波分散機、ホモジナイザー等でおこなうことができる。

#### 【0048】

上記インクジェット用インクにおいて用いられる好適な水性媒体は、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒であり、記録液中の水の含有量は、通常、30～95重量%、好ましくは50～90重量%の範囲である。

水は、分散液の媒体と同様に、種々のイオンを含有する一般の水ではなく、脱イオン水や純水を使用することが望ましい。

#### 【0049】

本発明で使用される水溶性有機溶媒としては、これに限定されるものではないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチロールプロパン、1, 5-ペンタンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、グリセリン等の多価アルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコール誘導体；ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の含窒素溶媒；エタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類；あるいは、チオジエタノール、チオジグリセロール、スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含硫黄溶媒；炭酸プロピレン；及び、炭酸エチレン等を用いることができる。

#### 【0050】

上記水溶性有機溶剤の含有量について特に制限はないが、好ましくは、記録液全体に対して5～60重量%、さらに好ましくは5～40重量%、特に好ましくは、5～30重量%である。

#### 【0051】

添加剤としては、通常、インクジェット用インクの調整に使用される各種の添加剤から必要に応じ、適宜選定使用することができ、例えば、表面張力調整剤、pH調整剤、防腐剤、キレート剤、水性樹脂、導電性調整剤、消泡剤等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。以下に添加剤の具体例を挙げる。

#### 【0052】

表面張力調整剤は、主にインキの紙への浸透性効果の調整を目的とし、アニオン性、カチオン性、ノニオン性、更には高分子の界面活性剤が用いられる。

アニオン性界面活性剤としては、特に限定されないが、脂肪酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルスルホコハク酸塩類、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類、アルキルリン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキル

アリル硫酸エステル塩類、アルカンスルホン酸塩類、ナフタレンスルホン酸ホルマリ  
ン縮合物類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類、 $\alpha$ -オレフィンスルホン  
酸塩類等が使用でき、例えば、ポリオキシエチレンステアリルスルホン酸塩、ドデシルス  
ルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩等が挙げられる。

#### 【0053】

ノニオン性界面活性剤としては、特に限定されないが、ポリオキシエチレンアルキルエー  
テル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフ  
ェニルエーテル類、ポリオキシエチレン誘導体類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオ  
キシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エス  
テル類、グリセリン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ポリオキ  
シエチレンアルキルアミン類等が挙げられる。

カチオン性界面活性剤としては、特に限定されないが、テトラアルキルアンモニウム塩、  
アルキルアミン塩、ベンザルコニウム塩、アルキルピリジウム塩、イミダゾリウム塩等が  
挙げられる。

#### 【0054】

その他、ポリシロキサンオキシエチレン付加物等のシリコーン系界面活性剤や、パーフル  
オロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、オキシエチレンパーフ  
ロオロアルキルエーテル等のフッ素系界面活性剤、ラムノリピド、リゾレシチン等のバイ  
オサーファクタント等の界面活性剤も使用することができる。

#### 【0055】

本発明においては、上記の界面活性剤の中でも、分散体の調製に用いた界面活性剤と同種  
の界面活性剤を用いることが分散安定性の点で望ましい。即ち、アニオン性界面活性剤及  
びノニオン性界面活性剤からなる群から選ばれる界面活性剤を用いることが望ましく、中  
でも、構造が類似した界面活性剤又は同一の界面活性剤を用いることがより好適である。  
添加量は、インク中に含まれる全体量で0～5重量%、好ましくは、0～3重量%、更に  
好ましくは、0～2重量%である。

#### 【0056】

防黴剤は記録液に黴や細菌の発生を防止するために添加されるが、防腐剤としては、特に  
限定されるものではなく、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム等が用いられる  
。これらは、記録液中に0.05～1.0重量%の範囲で含まれることが好ましい。

キレート剤は、インク中での金属封鎖とノズルにおける金属析出防止の為に用いられ、キ  
レート剤としては、特に限定されるものではないが、エチレンジアミンテトラアセティック  
酸シッドのナトリウム塩、エチレンジアミンテトラアセティック酸シッドのジアンモニウ  
ム塩等が用いられる。これらは、記録液中に0.005～0.5重量%の範囲で用いられ  
る。

#### 【0057】

インクのpHを調整し、インクの安定ないし、記録装置中のインク配管との安定性を得る  
ため、特に限定されるものではないが、水酸化ナトリウム、硝酸、アンモニア等のpH調  
整剤、リン酸塩等の緩衝剤を用いることができる。記録液のpHとしては、通常、中性か  
らアルカリ性、pH6～11程度に調整される。

また、インクの泡の発生を防止するため消泡剤を添加することもできる。

#### 【0058】

本発明のインクジェット用インクには、紙への定着性、インキ塗膜の耐水性を向上させる  
ために、本発明の効果を損なわない範囲で水性樹脂を用いることができる。水性樹脂とし  
ては特に限定されるものではないが、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン  
樹脂、エポキシ樹脂、ブタジエン系樹脂、石油系樹脂、フッ素系樹脂及び水溶性のビニル  
系樹脂、例えば、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ポリビニルアルコール系  
樹脂、酢酸ビニル系樹脂等の水性樹脂が挙げられる。

水性樹脂は、記録液中に、通常、0.1～10重量%、好ましくは、0.5～5重量%の  
範囲で用いられる。

【0059】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1 (青色顔料含有樹脂微粒子の提供)

ピグメントブルー15:3 (青色顔料) を5重量部、エチレンオキサイド鎖含有反応性界面活性剤 Antox-MS-60 (日本乳化剤株式会社) 3重量部、純水を42重量部混合した後、0.5mmφのジルコニアビーズを用いてペイントシェーカーにて分散処理を行ったものを濾過して、ビーズを除去し、その後、超音波ホモジナイザーにて、所定時間さらに分散処理を施し、青色顔料分散液を得た。

10

【0060】

モノマーエマルションを作製するために、スチレン5重量部、ヘキサデカン2.5重量部、Antox-MS-60 0.63重量部、重合開始剤AIBN 0.125重量部、純水33重量部を混合し、超音波分散機にて所定時間分散し、モノマーエマルション分散液を得た。

上記青色顔料分散液を30重量部と上記モノマーエマルション分散液6.75重量部を混合し、超音波分散機にて所定時間分散した後、75℃、3時間窒素封入下で重合を行った。得られた青色顔料含有樹脂微粒子の平均粒径をマイクロトラック社製「Microtrack UPA」による動的光散乱法により測定したところ、210nmであった。

20

【0061】

比較例1 (アルキレンオキサイド鎖を含有しない青色顔料含有樹脂微粒子の提供)

ピグメントブルー15:3 (青色顔料) を5重量部、ネオゲンS-20 5重量部、純水を42重量部混合した後、0.5mmφのジルコニアビーズを用いてペイントシェーカーにて分散処理を行ったものを濾過して、ビーズを除去し、その後、超音波ホモジナイザーにて、所定時間さらに分散処理を施し、青色顔料分散液を得た。

【0062】

モノマーエマルションを作製するために、スチレン5重量部、ヘキサデカン2.5重量部、ネオゲンS-20 3重量部、重合開始剤AIBN 0.125重量部、純水33重量部を混合し、超音波分散機にて所定時間分散し、モノマーエマルション分散液を得た。

上記青色顔料分散液 30重量部とモノマーエマルション分散液 6.75重量部とを混合し、超音波分散機にて所定時間分散した後、75℃、3時間窒素封入下で重合を行った。得られた青色顔料含有樹脂微粒子の平均粒径をマイクロトラック社製「Microtrack UPA」による動的光散乱法により測定したところ、114nmであった。

30

【0063】

試験例1

ビヒクルとして、グリセリン10重量部、ジエチレングリコール10重量部、界面活性剤ネオゲンS-20 20重量部に調整したビヒクル水溶液0.6重量部を、上記実施例1で得た顔料含有樹脂微粒子の分散液0.4重量部と混合し、インク組成物とした。これをインク組成物1とする。

【0064】

また、比較例1で得られた顔料含有樹脂微粒子に変えた以外は上記と同様にして比較インク組成物1を得た。

40

これらのインク組成物をバーコーターで、キャノン社製フォト専用光沢紙 (PR101) に塗布し、耐擦過性、定着速度、耐マーカー性及び耐水性について観察した。結果を表-1に示す。

【0065】

ここで、定着速度は上記塗布10秒後～3分後の間で随時指でこすることにより、耐擦過性については1日後に指でこすることにより観察した。このとき、インク組成物1を用いた場合は塗布直後から指に汚れが付着しなくなったが、比較インク組成物1を用いた場合は数分立っても指に汚れが付着し、また、1日たった後も耐擦過性はでておらず、指でこす

50

る程度ではがれ落ちた。

#### 【0066】

また、耐マーカ－性は、上記塗布1日後の塗布物を蛍光マーカ－でこすることにより調べた。このとき、インク組成物1については蛍光マーカ－に汚れが付着しなかったが、比較インク組成物1は若干蛍光マーカ－が汚れた。

さらに、耐水性については、上記塗布1日後の塗布物に水道水をスポイトで一滴垂らしてから、紙を傾け水滴の移動した後を観察した。このとき、インク組成物1についてはにじむことなく、色落ちもしなかったが、比較インク組成物1はわずかに色落ちした。

#### 【0067】

#### 【表1】

10

表－1

	耐擦過性	定着速度	耐マーカ－性	耐水性
インク組成物1	◎	◎	◎	◎
比較インク組成物1	×	×	○	△

#### 実施例2（青色顔料含有樹脂微粒子の提供）

ピグメントブルー15：3（青色顔料）を45重量部、界面活性剤ネオゲンS－20（20％水溶液、第一工業製薬）45重量部、純水を410重量部混合した後、0.5mmφのジルコニアビーズを用いてビーズミルにて分散処理を行ったものを濾過して、ビーズを除去し、その後、超音波ホモジナイザーにて、所定時間さらに分散処理を施し、青色顔料分散液を得た。

#### 【0068】

モノマーエマルションを作製するために、スチレン0.84重量部、ヘキサデカン0.84重量部、ネオゲンS－20 2.3重量部、Antox－MS－60 0.06重量部、開始剤V－650.03重量部、純水9重量部を混合し、超音波分散機にて所定時間分散し、モノマーエマルション分散液を得た。

上記青色顔料分散液10重量部とモノマーエマルション分散液2.25重量部とを混合し、超音波分散機にて、所定時間分散した後、75℃、3時間窒素封入下で重合を行った。得られた青色顔料含有樹脂微粒子の平均粒径をマイクロトラック社製「Microtrack UPA」による動的光散乱法により測定したところ、65nmであった。

#### 【0069】

上記で得られた顔料含有樹脂微粒子について上記試験例1と同様にしてインク組成物を得た。該インク組成物をキャノン社製インクジェットプリンターBJF850を用いてキャノン社製フォト専用光沢紙（PR101）に記録したところ問題なく印字を行うことができた。

さらに、上記試験例1と同様にバーコーターで塗布し、その塗布物の観察をしたところ、耐擦過性、定着速度、耐マーカ－性及び耐水性はいずれも上記同様良好であった。

#### 【0070】

40

#### 実施例3（赤色顔料含有樹脂微粒子の提供）

ピグメントレッド122（赤色顔料）を45重量部、界面活性剤ネオゲンS－20を45重量部、純水を410部混合した後、0.5mmφのジルコニアビーズによるビーズミルにて分散処理を行ったものを濾過して、ビーズを除去し、その後、超音波ホモジナイザーにて、さらに分散処理を施し赤色顔料分散液を得た。

#### 【0071】

モノマーエマルションを作製するために、スチレン0.84重量部、ブチルアクリレート0.84重量部、ヘキサデカン0.84重量部、ネオゲンS－20 2.3重量部、エチレンオキサイド鎖含有反応性乳化剤Antox0.06重量部、開始剤V－650.03重量部、純水9重量部を混合し、超音波分散機にて所定時間分散し、モノマーエマルシ

50

ヨン分散液を得た。

【0072】

上記赤色顔料分散液10重量部と上記モノマーエマルション分散液2.25重量部とを混合し、超音波分散機にて所定時間分散した後、75℃、3時間窒素封入下で重合を行った。得られた赤色顔料含有樹脂微粒子の平均粒径を前述の方法で測定したところ89nmであった。

上記で得られた顔料含有樹脂微粒子について上記試験例1と同様にしてインク組成物を得た。該インク組成物を上記試験例1と同様にバーコーターで塗布し、その塗布物の観察をしたところ、定着速度については実施例1及び2よりは若干劣るものの1分後程度から指に汚れが付着しなくなり、耐擦過性、耐マーカ性及び耐水性はいずれも上記同様良好であった。 10

【0073】

【発明の効果】

本発明の顔料含有樹脂微粒子は、粒子径がサブミクロンオーダーと小さく、且つ、顔料に対する樹脂量も多く、鮮明性、耐光性、分散安定性等に優れた色材であり、各種インク及び塗料用途に有用なものである。特にインクジェットプリンター用インクの鮮明性、耐擦過性、耐光性、耐水性に優れた色材である。

---

フロントページの続き(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

F ターム (参考) 4J011 PA03 PA07 PA13 PA22 PB25 PC02  
4J027 AA02 AA08 AC02 AC03 AC04 AC06 AC07 AC10 BA04 BA05  
BA06 BA07 BA08 BA09 BA13 BA14 BA18 BA19 BA20 BA24  
BA28 CB05 CC02 CD00  
4J039 AE07 BE01 BE22 CA06 EA36 EA38 EA43 GA24